

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

**ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ
ПРОМЫШЛЕННОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

Бережковская наб., 30, корп. 1, Москва, Г-59, ГСП-5, 123995
Телефон 240 60 15. Телекс 114818 ПДЧ. Факс 243 33 37

REC'D 02 SEP 2004

WIPO

PCT

Наш № 20/12-446

“26”июля 2004 г.

С П Р А В К А

Федеральный институт промышленной собственности (далее – Институт) настоящим удостоверяет, что приложенные материалы являются точным воспроизведением первоначального описания, формулы, реферата и чертежей (если имеются) заявки № 2003119470 на выдачу патента на изобретение, поданной в Институт в июне месяце 26 дня 2003 года (26.06.2003).

Название изобретения:

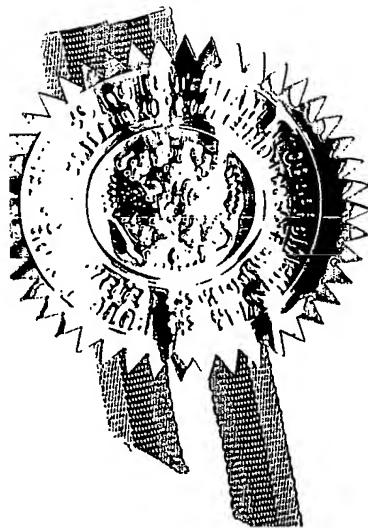
Способ получения алмазов фантазийного красного цвета

Заявитель:

ВИНС Виктор Генрихович

Действительные авторы:

ВИНС Виктор Генрихович



**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Заведующий отделом 20

А.Л.Журавлев

2003119470



МПК: С 01В31/06

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЛМАЗОВ ФАНТАЗИЙНОГО КРАСНОГО ЦВЕТА

Изобретение относится к области обработки (облагораживания) алмазов для придания им различной цветовой окраски, в частности придания природным алмазам уникального фантазийного красного цвета, и может найти применение в ювелирной промышленности.

Известен способ получения алмазов красно-желтых и черного оттенков, основанный на принципе цветового наложения, т.е. получение желаемого цвета смешением в образце природного цвета с «нанесенным» путем воздействия потоком электронов в интервале $5 \cdot 10^{15} - 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ и отжигом при температуре 300-1900°C в течение времени от 30 мин. до нескольких часов, как при атмосферном давлении, так и в сверхвысоком вакууме или с импульсным нагревом. Процесс повторяют неоднократно для получения нужной цветности (RU 2145365 С1, 10.02.2000).

Известно, что для придания алмазу различных оттенков красного цвета среди всего многообразия природных алмазов с помощью методов оптической спектроскопии выделяют кристаллы, содержащие часть примесного азота в виде изолированных атомов замещения (так называемых дефектов С). По физической классификации алмазов на типы такие кристаллы могут быть отнесены либо к типу I_b, либо к смешанным типам I_{a+I_b} или I_{b+I_a}. Кристаллы, обладающие таким набором азотных дефектов, облучают потоком высокоэнергетических электронов. В процессе облучения возникает большое количество первичных радиационных дефектов: вакансий

и интерстиций. Последующий высокотемпературный отжиг в вакууме обеспечивает получение устойчивых N-V центров окраски, представляющих собой изолированные атомы азота в позиции замещения с вакансиями в соседних узлах кристаллической решетки. Такие дефекты имеют поглощение в красной области спектра при длинах волн 400 - 640 нм (Collins A.T. «Migration of nitrogen in electron irradiated typed Ib diamond», J. Phys. C: Solid State Phys., 1983, 16, p.2177-2181). Это поглощение обуславливает различной интенсивности красную окраску кристаллов алмаза.

Современная общепринятая физическая классификация алмазов на типы описана в большом количестве научной литературы (например, Walker John «Optical absorption and luminescence in diamond», Reports on Progress Physics, 1979, v.42) и подразделяет алмазы на четыре типа:

-Ia- малоазотистые алмазы. Основные классификационные признаки: отсутствие поглощения в инфракрасной области спектра, ярко выраженный край фундаментального поглощения в ультрафиолетовой области спектра при 225 нм. Алмазы этого типа достаточно редки, их содержание не превышает 2% от общей массы природных алмазов;

-Ib- голубые полупроводниковые алмазы. Содержат еще меньше азота, чем алмазы Ia. Голубая окраска и полупроводниковые свойства обусловлены примесью бора. Форма вхождения бора - изолированный атом в позиции замещения;

-Ia- наиболее распространенный тип природных алмазов (до 98%), содержащих до 0,3 атомных процентов азота. Наиболее часто встречаются

формами вхождения примесного азота являются дефекты А, представляющие собой тесную азотную пару в соседних узлах кристаллической решетки, и дефекты В1, представляющие собой четыре атома азота вокруг вакансии;

-Ib- наиболее редко (менее 0,2%) встречающиеся в природе алмазы и составляют большинство синтетических алмазов. Содержат изолированные атомы азота (дефекты С) как примесь замещения в количестве до 0,05 атомных процентов (примерно 5 - 6 ppm). Полоса поглощения, связанная с дефектами С, начинается в видимой области, около 500 нм, и усиливается в сторону коротких длин волн, обуславливая желтую окраску алмазов типа Ib.

Как следует из приведенной классификации, алмаз, содержащий изолированные атомы азота, из которых путем облучения и последующего отжига формируются устойчивые N-V центры окраски, в природе встречается крайне редко - менее 0,2%. Поэтому считается, что для получения красных алмазов целесообразно использовать синтетический алмаз, в котором всегда присутствуют дефекты С.

Известен способ получения пурпурного алмаза на основе синтетического алмаза. (US 4950463 A, 21.08.1990). Согласно данного способа синтетический алмаз типа Ib с содержанием азота в виде дефектов С в диапазоне $8 \cdot 10^{17}$ - $1,4 \cdot 10^{19}$ ат/см³ (или от 4,5 до 80 ppm) облучают потоком электронов в диапазоне $5 \cdot 10^{15}$ - $2 \cdot 10^{18}$ см⁻² при 2-4 МэВ с последующим высокотемпературным отжигом в вакууме не менее 10^{-2} Торр при температуре 800-1100°C в течение более 20 час. Получают кристаллы пурпурного алмаза с N-V центрами окраски, имеющими поглощение при

пике 570 нм. Как указано также в работе Винса В.Г. «Спектроскопия оптически активных дефектов в синтетическом алмазе», автореферат диссертации к.ф.-м.н., Минск, 1989, 21с., поглощение N-V центров окраски в синтетических алмазах наблюдается в диапазоне 400-640 нм с максимумом при 570 нм.

Задачей изобретения является создание такого способа получения алмаза фантастического красного цвета, который позволял бы в кристаллической решетке природного алмаза типа Ia получать устойчивые N-V центры окраски, имеющие поглощение в красной области спектра при длинах волн 400—640 нм.

Для этого используют кристаллы природного алмаза типа Ia и в его кристаллической решетке формируют изолированные атомы азота в позиции замещения-дефекты С, облучают высокоэнергетическим потоком электронов и подвергают высокотемпературному отжигу в вакууме.

При этом природный алмаз типа Ia содержит примесь азота в виде дефектов А или является высокоазотистым и содержит примесь азота в виде дефектов А или В1 с концентрацией более 800 ppm.

Природный алмаз типа Ia, содержащий примесь азота в виде дефектов А, предварительно подвергают в аппарате высокого давления высокотемпературному отжигу при температуре более 2150°C и стабилизирующем давлении 6,0 - 7,0 Gpa (так называемой НРНТ-обработке), затем облучают высокоэнергетическим потоком электронов $5 \times 10^{15} - 5 \times 10^{18}$

см^{-2} , предпочтительно 10^{18} см^{-2} , при 2 - 4 МэВ и подвергают высокотемпературному отжигу в вакууме при температуре не менее 1100°C.

Природный высокоазотистый алмаз типа Ia, содержащий примесь азота в виде дефектов A или B1 с концентрацией более 800 ppm, обрабатывают высокоэнергетическим потоком частиц, например электронов, с дозой облучения более 10^{19} см^{-2} и подвергают высокотемпературному отжигу в вакууме при температуре не менее 1100°C.

Наши экспериментальные данные указывают, что при НРНТ - обработке природного алмаза типа Ia, содержащего примесь азота в виде дефектов A (пара азота в соседних узлах кристаллической решетки), при температуре более 2150°C имеет место диссоциация примерно 15-20% дефектов A с образованием, наряду с другими дефектами, дефектов С в концентрации не менее 10 ppm. Как показали предшествующие исследования, приведенные Винсом В.Г. «Изменение цвета коричневых природных алмазов под действием высоких давлений и температур», Записки Всероссийского Минералогического общества, 2002, 4, стр.112-119, при более низких температурах НРНТ-обработки (менее 2150°C) диссоциация дефектов A и, соответственно, образование дефектов С не происходит. Дефектов С, образующихся при температурах НРНТ - обработки более 2150°C, вполне достаточно, чтобы в ходе последующего за НРНТ-обработкой облучением потоком электронов и высокотемпературным отжигом алмазов в вакууме, образовались устойчивые N-V центры окраски, имеющие

поглощение в красной области спектра при длинах волн 400-640 нм и обеспечивающие алмазу различные оттенки фантазийного красного цвета.

Механизм появления в кристаллической решетке алмаза дефектов С при облучении природного высокоазотистого алмаза типа Ia, содержащего примесь азота в виде дефектов А (пара азота в соседних узлах кристаллической решетки) или В1(четыре атома азота вокруг вакансии) с концентрацией более 800 ppm, большими дозами высокоэнергетических частиц, например электронов, связан со смещением атомов азота, входящих в состав дефектов А и В1, в межузельное положение. В процессе последующего за облучением высокотемпературного отжига межузельные атомы азота аннигилируют с вакансиями, образуя изолированные атомы азота в позиции замещения, т.е. дефекты С. Также наблюдалось поглощение в узкой полоске 1346 см^{-1} , обусловленное дефектами С. То есть, в кристаллической решетке алмаза, наряду с междоузельными атомами азота появляются и изолированные атомы азота в позиции замещения -дефекты С. Концентрация дефектов С составляет при этом около 5 ppm. Затем, образовавшиеся таким образом, дефекты С захватывают вакансии, образуя устойчивые N-V центры окраски, имеющие поглощение в красной области спектра при длинах волн не более 640 нм и обеспечивающие алмазу различные оттенки фантазийного красного цвета.

Все изменения в наборе и концентрации оптически активных дефектов, таких как: А, В1, С, Н3, Н3 и N-V центры окраски, в кристаллической решетке алмаза определялись по интенсивности

соответствующих полос поглощения в инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой областях спектра.

Примеры способа получения алмазов фантазийного красного цвета с устойчивыми J_V-центрами окраски, поглощающими в диапазоне длин волн 400 - 640 нм.

Пример 1.

Используют кристалл природного алмаза, массой 1,84 карата, изначально содержащий примесный азот в форме дефектов A с концентрацией 92 ppm, и дефектов В1 с концентрацией 258 ppm. В спектрах инфракрасного поглощения также наблюдались полосы 1370 см⁻¹ и 1430 см⁻¹, обусловленные "плейтлитсами" и узкая линия 3107 см⁻¹, обусловленная примесными водородными дефектами. В видимом диапазоне спектра, при длинах волн менее 650 нм, наблюдался монотонный рост поглощения в сторону коротких длин волн. Наблюдались слабые системы поглощения 415 нм и 503 нм, обусловленные дефектами N3 и H3. По виду спектров поглощения и набору примесных дефектов, кристалл однозначно соответствовал алмазам типа Ia. Алмаз подвергают НРНТ-обработке в аппарате высокого давления при температуре 2150°C и давлении 7 ГПа в течение 10 минут. В ходе НРНТ-обработки концентрация дефектов A уменьшилась до 71 ppm, концентрация дефектов В1 осталась на прежнем уровне и образовалось около 20 ppm дефектов С. Интенсивность поглощения, связанного с "плейтлитсами", уменьшилась в три раза; поглощения, связанного с примесным водородом, больше не наблюдалось. В

видимом диапазоне спектра наблюдался рост поглощения при длинах волн менее 550 нм. Край пропускания находился при 423 нм. В спектрах присутствовали системы: 503 нм - очень слабой интенсивности и 990 нм в ближней инфракрасной области. Цвет кристалла после НРНТ-обработки стал зеленовато-желтым. По набору примесных дефектов кристалл уже определялся как алмаз смешанного Ia+Ib типа.

Затем кристалл облучают электронами энергией 3,0 МэВ и дозой 10^{18} см⁻². Облучение с такими параметрами создает в кристаллической решетке алмаза около 10 ppm вакансий, что совпадает с данными полученными на синтетических алмазах, приведенным Винсом В.Г. «Изменение цвета синтетических алмазов вследствие облучения быстрыми электронами и последующего отжига», Вестник Геммологии, 2002, 2(5), с.19-33. Цвет кристалла после облучения был непрозрачный темно-зеленый. Затем алмаз помещают в вакуумированную кварцевую ампулу, в которой его отжигают в течение 24 часов при температуре 1100°C. В процессе отжига, за счет миграции вакансий и их захвата изолированными атомами азота, в кристалле образовалось от 1,5 до 2,0 ppm N-V центров окраски. Поглощение N-V центров окраски, наблюдаемое при длинах волн менее 640 нм, с максимумом при 570 нм, наложилось на исходное (до облучения быстрыми электронами и последующего отжига) поглощение с краем пропускания при 423 нм, что обусловило конечный цвет кристалла алмаза, который был определен как интенсивный фантазийный пурпурно-красный.

Пример 2.

Используют кристалл природного алмаза массой 2,948 карата, содержащий дефекты А, с концентрацией, не позволявшими записать спектры инфракрасного поглощения. От него отпиливают кусок массой 0,236 карат, и из этого куска изготавливают две плоско-параллельные пластинки толщиной 0,2 и 0,3 мм. Концентрация дефектов А в обеих пластинах составила около 800 ppm. В спектрах инфракрасного поглощения наблюдалась одна система полос, с наиболее интенсивной полосой 1282 см^{-1} , характерной для алмазов типа Ia, содержащих дефекты А. Край поглощения находился в ультрафиолетовой области спектра при 300 нм. Поглощение в видимом диапазоне отсутствовало. Обе пластины облучают потоком высокоэнергетических электронов ($3,0 \text{ МэВ}, 10^{19} \text{ см}^{-2}$). В процессе облучения пластины стали полностью черного непрозрачного цвета. После облучения пластины отжигают в вакуумированной кварцевой ампуле при температуре около 1100°C в течение 24 часов. Отжиг восстановил прозрачность обоих пластинок, придав им интенсивный фантазийный фиолетово-красный цвет.

В спектрах инфракрасного поглощения, помимо системы полос, связанной с дефектами А, наблюдалось поглощение в полосе 1450 см^{-1} , которая связывается с проявлением в спектрах одиночного междуузельного атома азота, что описано и для кристаллов синтетического алмаза Малоголовец В.Г. «Изучение примесного состава и реальной структуры синтетических алмазов спектроскопическими методами», автореферат диссертации к.ф.-м.н., Киев, ИПМ АН УССР, 1979, 21 с. Также наблюдалось поглощение в узкой полосе 1346 см^{-1} , обусловленное дефектами С. То есть, в

кристаллической решетке алмаза, наряду с междоузельными атомами азота появились и изолированные атомы азота в позиции замещения (дефекты С).

Концентрация дефектов С составила при этом около 5 ppm и в видимом диапазоне спектра появилась интенсивная система поглощений 640 нм, свидетельствующая об образовании N-V центров окраски.

После окрашивания обоих пластинок в красный цвет, аналогичные технологические процедуры были сделаны и с оставшимся большим куском алмаза массой 2,712 карата. Он также изменил свой цвет с первоначально прозрачного на интенсивный фантазийный фиолетово-красный.

Таким образом, предлагаемый способ может найти применение для получения алмазов фантазийного красного цвета, пригодных для изготовления бриллиантов. По данному способу можно обрабатывать (облагораживать) все природные алмазы типа Ia, не содержащие в исходном состоянии примесь азота в форме дефектов С, но имеющие в любых концентрациях примесь азота в виде дефектов А и/или В1.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения алмазов фантастического красного цвета с устойчивыми N-V центрами окраски, поглощающими в диапазоне длин волн 400 - 640 нм, путем облучения потоком электронов и высокотемпературного отжига в вакууме, отличающийся тем, что используют природный алмаз типа Ia и в его кристаллической решетке формируют изолированные атомы азота в позиции замещения – дефекты С.
2. Способ по п.1, отличающийся тем, что природный алмаз типа Ia содержит дефекты А.
3. Способ по п.1, отличающийся тем, что природный алмаз типа Ia является высокоазотистым и содержит более 800 ppm примесей азота в виде дефектов А или В1.
4. Способ по п.п.1 или 2, отличающийся тем, что перед облучением природный алмаз отжигают в аппарате высокого давления при температуре более 2150°C при стабилизирующем давлении 6,0 - 7,0 Gpa.
5. Способ по п.п.1 или 3, отличающийся тем, что для облучения используют высокоэнергетический поток электронов с дозой облучения более 10^{19} см^{-2} .

РЕФЕРАТ

Способ получения алмазов фантазийного красного цвета для бриллиантов с устойчивыми N-V центрами окраски, поглощающими в диапазоне длин волн 400-640 нм. Способ заключается в том, что используют природный алмаз типа Ia, содержащий дефекты A, или природный высокоазотистый алмаз типа Ia, содержащий более 800 ppm примесей азота в виде дефектов A или B1, в кристаллической решетке которого формируют изолированные атомы азота в позиции замещения – дефекты C. Природный алмаз типа Ia, содержащий дефекты A, отжигают в аппарате высокого давления при температуре более 2150°C при стабилизирующем давлении 6,0-7,0 Gpa, затем облучают потоком электронов 5×10^{15} - $5 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$, предпочтительно 10^{18} см^{-2} , при 2-4 МэВ и подвергают высокотемпературному отжигу в вакууме при температуре не менее 1100°C. Природный высокоазотистый алмаз типа Ia, содержащий более 800 ppm примесей азота в виде дефектов A или B1, облучают высокоэнергетическим потоком электронов с дозой облучения более 10^{19} см^{-2} и подвергают высокотемпературному отжигу при температуре не менее 1100°C в вакууме.